

255

THÈSE
POUR LE
DOCTORAT EN MÉDECINE
(Diplôme d'Etat)

PAR

SÉGAL Benjamin

Né le 15 Novembre 1904 à Dârabani (Roumanie)

**Etat actuel de la
stérilisation des eaux de
boissons par les ions
métalliques.**



Président : M. le Professeur TANON

ÉDITIONS JEL
16, Rue Ernest-Cresson
Paris

102

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1935

No

THÈSE
POUR LE
DOCTORAT EN MÉDECINE

(Diplôme d'État)

PAR

SÉGAL Benjamin

Né le 15 Novembre 1904 à Darabani (Roumanie)

**Etat actuel de la
stérilisation des eaux de
boissons par les ions
métalliques.**



Président : M. le Professeur TANON

ÉDITIONS JEL
16, Rue Ernest-Cresson
Paris

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

LE DOYEN. G. ROUSSY

1. - PROFESSEURS

	MM.
atomie	ROUVIERE.
atomie médico-chirurgicale et chirurgie expérimentale	PROUST.
ysiologie	Léon BINET.
ysique médicale	STROHL.
imie médicale	DESGREZ.
ctériologie	Robert DEBRE.
rasitologie et histoire naturelle médicale	BRUMPT.
thologie et thérapeutique générales	BAUDOUIN.
thologie médicale	CLERC.
thologie chirurgicale	CHEVASSU.
atomie pathologique	TIFFENEAU.
stologie	ROUSSY.
armacologie et matière médicale	CHAMPY.
érapeutique	LOEPER.
giène et médecine préventive	TANON.
idecine légale	BALTHAZARD
stoire de la médecine et de la chirurgie	LAIGNEL-LAVASTINE.
thologie expérimentale et comparée	FIESSINGER.
ydrologie thérapeutique et climatologie	Maurice VILLARET.
anique médicale	ACHARD.
	BEZANÇON.
	CARNOT.
	Marcel LABBE.
giène et clinique de la première enfance	LEREBoullet.
anique des maladies des enfants	NOBECOURT.
anique des maladies mentales et des maladies de l'encéphale	H. CLAUDE.
anique des maladies cutanées et syphilitiques	GOUGEROT.
anique des maladies du système nerveux	GUILLAIN.
anique des maladies infectieuses	LEMIERRE.
	CUNEO.
	GOSSET.
anique chirurgicale	GREGOIRE.
	LENORMANT.
anique ophtalmologique	TERRIEN.
anique urologique	MARION.
	BRINDEAU.
anique d'accouchements	COUVELAIRE.
	JEANNIN.
anique gynécologique	J.-L. FAURE.
anique chirurgicale infantile et orthopédie	OMBREDANNE.
anique thérapeutique médicale	RATHERY.
anique oto-rhino-laryngologique	LEMAITRE.
anique thérapeutique chirurgicale	Pierre DUVAL.
anique propédeutique	SERGEANT.
anique de la Tuberculose	Léon BERNARD.
anique chirurgicale orthopédique de l'adulte	MATHIEU.
	HOVELACQUE.
	MULON.
esseurs sans chaire	OLIVIER.
	VERNE.

II. - AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM.

ALAJOUANINE . *Neurologie et Psychiatrie*
 BENARD (Henri) *Pathologie médicale.*
 BERNARD (Etienne). *Pathologie médicale.*
 BOULIN *Pathologie médicale.*
 BROCC *Pathologie chirurgicale.*
 BULLIARD *Histologie.*
 CATHALA *Pathologie médicale.*
 CHABROL *Pathologie médicale.*
 CHEVALLIER .. *Pathologie médicale.*
 DOGNON *Physique.*
 DONZELOT *Pathologie médicale.*
 FEY *Urologie.*
 GALLIARD *Parasitologie.*
 GASTINEL *Bactériologie.*
 GATELLIER *Pathologie chirurgicale.*
 DE GAUDART D'ALLAINES.. *Pathologie chirurgicale.*
 GAYET *Physiologie.*
 GIROUD *Histologie.*
 HAGUENAU ... *Pathologie médicale.*
 HALPHEN *Oto-rhino-laryngologie.*
 HUGUENIN *Pharmacologie.*
 JOANNON *Anatomie pathologique.*
 HAZARD *Hygiène.*
 LABBE (Henri).. *Chimie biologique.*
 LACOMME *Obstétrique.*
 LANTUEJOL .. *Obstétrique.*

MM.

LAROCHE (Guy) *Pathologie médicale.*
 LEMAIRE *Pathologie expérimentale.*
 LEVEUF *Pathologie chirurgicale.*
 Mlle J. LEVY ... *Pharmacologie.*
 LEVY-VALENSI. *Neurologie et Psychiatrie*
 MOREAU *Pathologie médicale.*
 MOULONGUET . *Pathologie chirurgicale.*
 MOUQUIN *Pathologie médicale.*
 OBERLING *Anatomie pathologique.*
 PETIT-DUTAILLIS.... *Pathologie chirurgicale.*
 PIEDELIEVRE .. *Médecine légale.*
 PORTES *Obstétrique.*
 QUENU *Pathologie chirurgicale.*
 RICHEL *Physiologie.*
 SANNIE *Chimie biologique.*
 SENEQUE *Pathologie chirurgicale.*
 SEZARY *Dermatologie et syphiligraphie.*
 TROISIERS *Pathologie expérimentale.*
 TURPIN *Pathologie médicale.*
 VALLERY-RADOT
 (Pasteur) *Pathologie médicale.*
 VELTER *Ophthalmologie.*
 VIGNES *Obstétrique.*
 WILMOTH *Pathologie chirurgicale.*

III. - AGREGÉS RAPPELÉS A L'EXERCICE pour le service des examens

MM.

ALGLAVE *Pathologie chirurgicale.*
 BUSQUET *Pharmacologie.*
 CHAILLEY-BERT . *Physiologie.*

MM.

LEROUX *Anatomie pathologique.*
 NEVEU-LEMAIRE . *Parasitologie.*
 ZIMMERN *Physique.*

IV. - AGREGES CHARGES DE COURS DE CLINIQUE ANNEXE à titre permanent

MM.

ABRAMI
 AUBERTIN
 BRULE *Clinique médicale.*
 CHIRAY
 DUVOIR
 HARVIER
 LIAN

MM.

GUENIOT
 LE LORIER *Clinique obstétricale.*
 LEVY-SOLAL ..
 METZGER

MM.

BASSET
 CADENAT
 HEITZ-BOYER .. *Clinique chirurgicale.*

MOCQUOT
 MOURE
 SCHWARTZ

V. - CHARGES DE COURS

MM.

CHAILLEY-BERT, agrégé ... *Education physique.*
 FREY *Stomatologie.*
 LEDOUX-LEBARD *Radiologie clinique.*
 WEIL-HALLE *Puériculture.*

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A LA MEMOIRE DE MON PERE
A MA MERE

*Je dédie ce travail en témoignage
de mon affection filiale et de
ma profonde reconnaissance.*

A MES FRERES ET SCEURS
AUX MIENS ET A MES AMIS

A Monsieur le Professeur TANON

Professeur d'Hygiène à la Faculté de Médecine de Paris

Chevalier de la Légion d'Honneur

*Hommage très respectueux pour
l'honneur qu'il nous a fait de
nous suggérer le sujet de cette
thèse et d'en accepter la prési-
dence.*

A Monsieur le Professeur PILOD
du Val-de-Grâce

*Nos plus vifs remerciements pour
les précieux conseils qu'il a
bien voulu nous prodiguer au
cours de ce travail.*

A NOS MAITRES
DE LA FACULTE DE MEDECINE DE PARIS
Hommage très respectueux.

A Messieurs les Frères COTNAREANU

Hommage très respectueux.

*Qu'ils trouvent ici l'expression de
notre profonde reconnaissance
pour l'intérêt qu'ils nous ont
toujours porté.*

ETAT ACTUEL DE LA STERILISATION DES EAUX DE BOISSON PAR LES IONS METALLIQUES

L'épuration de l'eau par cette méthode n'est qu'une des applications du phénomène de « l'Oligodynamie ».

Pour comprendre ce terme, il est nécessaire de dire quelques mots sur l'histoire de sa découverte.

HISTORIQUE

En France, il faut remonter — à notre connaissance — à Raulin (1) qui fut le premier observateur de ce phénomène.

En effet, ce savant, étudiant les milieux artificiels de culture (1870), constata qu'une solution extrêmement faible de nitrate d'argent (1 pour 1.500.000) suffisait à arrêter la germination des spores de « l'*Aspergillus niger* ». Il ne poussa pas plus loin ses investigations sur ce fait curieux.

En 1893, donc 23 ans plus tard, Schwendtner publia les œuvres posthumes du botaniste Naegeli dans lesquelles on apprend la découverte du même phénomène.

Ce chercheur observa également qu'une solution à 1 pour 100.000.000 de $\text{No}^3 \text{Ag}$, dans laquelle se trouvent des spirogyres, donne des formes de souffrances de ces algues.

Le même phénomène se reproduisait lorsqu'on substituait au sel argentique un fragment d'argent.

Il songea alors que ce fait singulier est dû aux traces de métal dissous dans l'eau et l'appela « Oligodynamie », terme impropre, certes, mais qui évoque néanmoins l'action des quantités infinitésimales.

L'emploi du cuivre au même taux de dilution que l'argent lui donna des résultats analogues.

Naegeli étudia les propriétés de ce « pouvoir oligodynamique » et conclut, d'après ses expériences que l'eau activée, de même que les parois du récipient, conservaient ce pouvoir après soustraction du métal et que certaines matières, en suspension, en particulier les corps organiques, s'opposaient à l'apparition du phénomène.

Telle fut la contribution, déjà assez importante, de cet auteur. En 1895, donc deux ans après, alors que les travaux de Naegeli n'étaient pas encore connus en France, H. Vincent publiait un article dans la « Revue d'Hygiène » (2) sur les microbes existant à la surface des pièces de monnaie, signalait l'action microbicide comparée du bronze, de l'or et de l'argent et attirait déjà l'attention sur l'action particulièrement intense de ce dernier.

Convaincu de l'action microbicide puissante de l'argent, Vincent avait même adressé, en 1894, un rapport inédit au Ministère de la Guerre (3) où il préconisait l'emploi — à cet effet — de réservoirs à parois argentées munis d'agitateurs à surfaces recouvertes du même métal, pour l'épuration de l'eau d'alimentation. Ce projet ne se réalisa guère. Rappelons un traitement empirique très ancien qui consistait à appliquer des monnaies de bronze ou d'argent sur les plaies en général.

C'est surtout dans les périodiques de langue allemande qu'ont été publiés des articles sur l'Oligodynamie; nous citerons au cours de cet ouvrage les plus importants de ces travaux.

Dans les recherches récentes, on se préoccupe essentiellement de l'application de ce principe à l'épuration de l'eau de boisson (Krause, Diénert et Etrillard, Lak-howsky, Pilod et Codvelle).

C'est à Pilod et Codvelle (4) que nous avons emprunté ces notions sur l'Historique de l'Oligodynamie.

En 1932, ces deux auteurs ont publié une étude très intéressante sur ce problème (4); ils y vérifient des expériences remarquables faites, tant en France qu'à l'Etranger, et apportent la moisson précieuse de leurs recherches personnelles, mais avec une technique et surtout un critérium de comparaison du pouvoir abiotique très judicieux; nous en parlerons plus loin.

Dans cet ouvrage, nous passerons d'abord en revue quelques expériences importantes de chercheurs dont le nom est depuis longtemps consacré dans l'étude de l'Oligodynamie. Nous essayerons ensuite de mettre en relief l'ensemble des possibilités de réalisation du procédé à l'épuration de l'eau, telles qu'elles se présentent dans l'état actuel du problème.

Nous diviserons ce travail en deux parties principales:

I. Théorie et étude de l'Oligodynamie.

II. Applications à l'épuration de l'eau d'alimentation.

La première partie comportera les chapitres suivants, adoptés à juste raison par Pilod et Codvelle:

1° Etude comparative de quelques métaux et certains de leurs sels au point de vue « pouvoir oligodynamique » ;

2° Facteurs empêchant ou ralentissant l'activation;

3° Facteurs favorisant l'apparition du pouvoir abiotique ou l'accélération ;

4° Conservation du « pouvoir oligodynamique » de l'eau après soustraction du métal ;

5° Propriétés biologiques de l'eau activée ;

6° Explication du mécanisme intime de l'Oligodynamie.

Il est nécessaire — avant tout — de préciser quelques notions pour la compréhension de ce qui va suivre :

— Un fragment d'argent ou de cuivre plongé dans un flacon d'eau confère à cette dernière, au bout d'un certain temps, un pouvoir abiotique considérable, et ceci par simple contact.

— Si l'on soustrait le métal de l'eau, celle-ci conserve indéfiniment son pouvoir germicide.

— Bien plus, les parois du récipient ayant contenu l'eau activée possèdent aussi un pouvoir germicide même après plusieurs rinçages.

— L'eau transvasée dans un flacon « neuf » garde ses propriétés acquises intactes.

— Nous pouvons même substituer un autre milieu à l'eau, par exemple la gélose, pourvu qu'il y ait neutralité chimique parfaite entre le milieu employé et le métal activant.

Définition de l'Oligodynamie. — On appelle Oligodynamie ou « pouvoir oligodynamique » d'un métal, « l'ensemble de propriétés biologiques que ce métal est capable de conférer au milieu dans lequel il est plongé, ainsi qu'aux parois du récipient qui le renferme et cela par simple action de contact, en dehors de toute réaction chimique apparente » (Pilod et Codvelle).

Ces auteurs ont eu l'idée de choisir une unité de mesure du « pouvoir oligodynamique » — très judicieuse d'ailleurs — d'un métal donné.

Ils notent cette unité de mesure par le symbole OD. 1 OD ou une « activité-type » correspond conventionnellement à l'activité d'une eau capable de tuer 2 millions de coli-bacilles par cc. après contact de 24 heures à 37°. (Cette quantité de coli est appréciée par rapport

Pour concrétiser: une eau activée tuant 100.000 B. coli par cc: en 24 heures à 37°, titrera donc conventionnellement 1/20 de OD; 200.000 B. coli, 1/10 de OD, etc., etc. à celle qui reste vivante dans l'eau distillée, toutes choses étant égales d'ailleurs.)

Cette concentration forte de B. coli a été choisie à dessin par les auteurs; en effet, elle est hors de proportion avec celle qu'on trouve habituellement dans l'eau, même très polluée, ce qui permet de négliger des minimes variations de l'expérience (température de l'étuve, du laboratoire, etc...), auxquelles sont sensibles des émulsions peu denses de B. coli.

A remarquer que cette mesure sert à mesurer l'ordre de grandeur des phénomènes observés et non point leur mesure rigoureuse.

Avant de décrire les chapitres que nous nous sommes proposé d'étudier, passons en revue :

Quelques expériences récentes

En 1929, G. Lakhowsky a fait une série d'expériences à l'Institut Pasteur, en collaboration avec Sesari, sur la stérilisation de l'eau de fontaine en mettant des circuits oscillants d'argent en contact avec l'eau à étudier. Sans donner des explications sur la théorie de « l'oscillation cellulaire », nous rappellerons en quelques mots les notions essentielles de cette théorie, ainsi que l'explique son auteur :

Il assimile le noyau de chaque cellule ou microbe à un circuit oscillant de très haute fréquence (l'oscillation étant engendrée par les ondes ultra-courtes, électro-magnétiques, cosmiques).

La fréquence d'oscillation de chaque circuit est altérée par le contact d'une masse métallique qui court-circuite l'oscillation du filament nucléaire.

Ici le métal employé est l'argent, métal inaltérable dans les conditions de l'expérience, et sa forme n'est

point une tige, mais plusieurs tours de spires, formant self-inductance, capacité très petite et résistance.

Les deux bouts sont donc isolés et constituent des condensateurs infimes.

Voici reproduites ces expériences et les résultats obtenus :

B. coli. Emulsion de 3 oeses de B. coli sur gélose, 24 heures dans un litre d'eau de fontaine.

Titrage départ. — 10^{-2} émulsion = 11.280 colonies = 1.128.000 par cc. Répartition de l'émulsion dans trois verres avec :

- A : témoin.
- B : circuit 7 spires plates (surface 119 cm²).
- C : circuit 9 spires rondes de 3 cm. de diamètre (surface 72 cm²).

Le tout ensemencé dans trois boîtes de Pétri 10 cc. gélose.

Nombre de colonies titrées après :

	18 heures	25 heures
B. coli par cc. {		
Témoin	»	43.680.000
Circuit B	171.200	0
Circuit C	73.600	0

Avec le bacille typhique, les résultats sont les mêmes, mais le temps de stérilisation est légèrement prolongé.

Voici une autre expérience faite par les mêmes auteurs pour vérifier que l'action est de nature purement physique:

Ils se sont servi de l'eau stérilisée après 25 heures dans les expériences B et C relatées plus haut; ils ont partagé ce liquide en trois verres: a, b, c.

- a: tel que;
- b: chauffé entre 101° et 115°;
- c: filtré sur Chamberland F.

On ensemence ces trois liquides avec des *B. coli*, sans les tiges, ainsi qu'un verre d'eau de fontaine pris comme témoin.

Au bout de 24 heures, le titrage à 10^{-1} par cc. donne les résultats suivants :

Témoin 10^{-1}	946 colonies
a: 10^{-1}	12 —
b: 10^{-1}	43 —
c: 10^{-1}	1.474 —

Il ressort de ces résultats que: les liquides a et b contenant les *B. coli* détruits précédemment, ont eu une action immunisante sur le nouvel ensemencement, tandis que le microbe s'est développé normalement dans l'eau filtrée (liquide c). Les auteurs ont obtenu des résultats analogues avec un métal blanc également inaltérable, le **platonix**.

Le chauffage préalable du métal employé présente dans ce cas une action nettement empêchante, par suite de formation d'une couche d'oxygène et d'azote sur le métal, couche qui l'isole du microbe pris comme test. Même action défavorable lorsqu'il se dépose sur le métal du calcaire ou des matières organiques, après plusieurs expériences, par polarisation électrique; ce qui l'isole également du contact avec le microbe

Cependant le pouvoir bactéricide peut être récupéré par brossage du métal avec un acide ou une base très dilués et rinçage soigneux de façon à ne plus trouver trace d'acide ou de base à sa surface.

CHAPITRE PREMIER

THEORIE ET ETUDE DE L'OLIGODYNAMIE

I. Etude comparative de quelques métaux et certains de leurs sels au point de vue « Pouvoir Oligodynamique »

Tous les auteurs qui se sont occupé de la question n'ont pas employé une technique uniforme ni la même évaluation de la grandeur du phénomène étudié, ce qui rend difficile les comparaisons rigoureuses sur le pouvoir germicide de l'eau activée par un métal donné.

Cependant, nous pouvons avoir une idée des différents métaux employés pour leurs expériences : Ainsi H. Vincent démontrait en 1895 que :

L'**Argent** a un pouvoir bactéricide supérieur au bronze des monnaies.

Le **Bronze** est plus antiseptique que l'or (2).

Le **Cuivre** manifeste des propriétés oligodynamiques fort actives.

Le **Mercure**, employé sous forme de sels, en particulier par Saxl, a fait l'objet de quelques vérifications inédites de Pilod et Codvelle.

Ces expérimentateurs ont noté le fait que les sels de mercure présentent, même à une dilution excessivement faible, un pouvoir bactéricide appréciable.

Une solution de sublimé au milliardième, par exemple, tue en vingt-quatre heures 200.000 B. coli par cc. ; malgré cela, ils ont renoncé à l'adopter comme métal d'étude en raison de sa facile altérabilité.

D'après Diénert, le **Zinc** présente une activité oligodynamique très nette. Pilod et Codvelle l'ont confirmé par l'expérience suivante : ils disposent dans le fond d'une fiole de Vivien de 200 cc. une couche de poudre de zinc, en nappe, uniformément étendue, et remplissent le récipient d'eau distillée neutre; après vingt-quatre heures de contact, l'eau manifeste déjà une activité bactéricide de plus de 1/10 OD.

Le **Nickel**, l'**Arsenic** (Behring (6)) sont oligodynamiques sans qu'on puisse donner à leur sujet aucune estimation précise.

L'Action simultanée de plusieurs métaux. — Elle a été peu étudiée. Saxl — à la suite de ses travaux — pense que l'aluminium, le zinc, le fer n'ont pas d'action sur l'eau activée par le cuivre (7), tandis que l'argent la favoriserait.

Pilod et Codvelle ont fait une série de recherches encore inédites en essayant d'activer l'eau de conduite avec les couples métalliques : cuivre-étain, cuivre-plomb, cuivre-zinc et sont arrivés aux résultats suivants :

Le zinc ajoute son action oligodynamique à celle du cuivre.

L'étain est indifférent.

Le plomb gêne l'activation de l'eau par le cuivre.

Ce dernier fait est vraiment curieux, car l'eau de source ayant séjourné longtemps dans des conduites de plomb a été activée par le cuivre en même temps que l'eau distillée. Il résulte donc que l'action simultanée du cuivre et du plomb diffère sensiblement de l'action successive de ces deux métaux. En somme, ce point n'est pas encore bien élucidé.

Après avoir fait le bilan du pouvoir oligodynamique comparé de ces quelques métaux, nous retiendrons l'argent et le cuivre qui ont donné relativement les meil-

leurs résultats aux expérimentateurs.

II. Facteurs empêchant ou ralentissant l'activation

Colloïdes ou pseudo-solutions colloïdales. — Certaines substances en solution colloïdale sont pour elles-mêmes bactéricides, d'autres nutritives (peptones, albumines). Ces dernières suspendent ou détruisent l'activité oligodynamique des eaux (albumine à 1 p. 100).

Deckwitz et Krause employant une émulsion contenant 1.000.000 de *B. coli* par cc. affirment qu'elle est tuée en trois heures, alors que l'eau non albumineuse tue le même nombre de *B. coli* en deux heures. Comme se font remarquer Pilod et Codvelle, ceci confirme nettement l'action empêchante de doses, même infimes, de colloïdes.

L'azote, l'hydrogène sont incapables d'activer le cuivre ou l'argent, comme nous le verrons plus loin.

Métaux. — La présence d'un métal comme :

— L'aluminium,

— Le zinc,

— Le fer,

— Le plomb, peut diminuer l'effet stérilisateur, d'après les travaux des auteurs.

Sable ordinaire. — L'eau activée perd petit à petit ses qualités abiotiques lorsqu'on la fait passer à travers un filtre composé de sable ordinaire; dans ce cas, c'est ce dernier qui acquiert des propriétés antiseptiques.

Sel marin. — Le sel marin ralentit le pouvoir abiotique de l'eau activée, lorsqu'il se trouve à un taux dépassant 0 gr. 200. Cependant, d'après certains auteurs — en particulier Saxl, Spiro — l'adjonction de NaCl à l'eau favoriserait son activation par l'argent, ce qui est en contradiction évidente avec ce que nous venons de dire plus haut.

Sels solubles. — D'après les travaux de Pilod et Cod-

velle, il résulte que l'eau distillée neutre dans laquelle on introduit des sels comme :

- Chlorure de sodium à 1 p. 1.000,
- Sulfate de sodium à 1 p. 1.000,
- Iodure de potassium à 1 p. 1.000, en solution, est activée dans des délais identiques.

L'eau ordinaire. — Diénert et Etrillard (8) ont prouvé que l'eau ordinaire diminue le pouvoir oligodynamique de l'eau activée et d'autant plus qu'elle contient plus de la première; en d'autres termes, l'action bactéricide de l'eau activée est en raison inverse de sa dilution. Ainsi, d'après Pilod et Codvelle, un échantillon d'eau activée par le cuivre est capable, au bout de 24 heures de contact à l'étuve, de tuer 2.000.000 B. coli par cc.; la même eau diluée à 1/2 en tue 800.000 et 1.200.000. Diluée au 1/10, elle en tue 250.000.

Aux erreurs de numération microbienne près, les résultats confirment l'énoncé ci-dessus.

Autre fait remarquable. — Une émulsion de germes de culture ayant subi l'action de l'eau activée et réensemencée sur n'importe quel milieu de culture, ne donne jamais de nouvelles cultures; les germes doivent donc être considérés comme détruits. Serait-ce une action coagulante de l'eau activée sur les albuminoïdes dont est formé le corps de ces germes? Vignati et Schnabel (9) pour produire la reviviscence des germes, ont pensé à la réversibilité du phénomène supposé de la coagulation et ont fait l'expérience suivante: ils ont employé pour l'activation une solution de sulfate de cuivre: 1 gr. pour 5.120 d'eau; après 10 minutes de contact, le B. coli ne donne plus de culture sur le milieu usuel.

Si l'on traite immédiatement ces B. coli par du citrate de soude à 1 p. 100 ou du thiosulfate de soude à 2 p. 100, les bactéries en question sont susceptibles de

donner de nouveau des cultures. A noter cependant que les caractères fermentatifs et végétatifs de cette culture sont plus ou moins déviés de la culture souche initiale. La reviviscence ne peut être produite que dans un délai ne dépassant pas 48 heures; passé ce délai, les bacilles sont irrémédiablement détruits.

Métal préalablement chauffé. — Si l'on chauffe un fil d'argent pur au voisinage de son point de fusion, ce fil perd son pouvoir d'activer de l'eau distillée : Doerr (10) ; le même résultat peut être obtenu en maintenant le même fil pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante. Ce phénomène est d'ailleurs réversible dans certaines conditions : par exemple, quand on soumet ce fil d'argent, chauffé ou plongé dans l'eau bouillante, à l'air pendant 164 jours d'après une expérience de Doerr, il récupère ainsi son action oligodynamique.

Il n'en est pas de même avec le cuivre, car celui-ci s'oxyde fortement à une haute température et le métal n'est plus pur.

On pense qu'il existe à la surface de l'argent des composés argentiques se dissolvant dans l'eau, composés qui seraient réduits à la température de fusion du métal et empêcheraient ainsi l'activation de l'eau.

On peut, au contraire, récupérer le pouvoir oligodynamique du métal, en le portant à une flamme de bec Bunsen ou dans l'eau à 80° (passage bref) (Felippe et Th. Martins (11), J. Carneiro).

Remarque. — Certaines substances organiques en solution, sucres, par exemple, ne se montrent ni empêchantes ni favorisantes sur l'activation (glucose à 2 p. 100).

Corps inertes en suspension. Surfaces absorbantes. — Les corps présentant une grande surface, mais chimiquement inertes, plongés dans l'eau en période d'activation, ont une action nettement empêchante : ainsi la

laine, le coton, la soie, le papier filtre, le kaolin, la poudre de lycopode, etc..., etc...

Expérience de Pilod et Codvelle (12). — On dispose une série de flacons de Vivien contenant la même quantité d'eau distillée et un fragment de cuivre; on ajoute à ces flacons un égal volume de substances pulvérulentes sans action antiseptique, sauf à un seul flacon qui servira de témoin : charbon animal, kaolin, talc. Des prises d'essais faites chaque jour montrent que dès le troisième jour l'eau du flacon témoin a acquis une activité de $1/10$ OD ; dans les autres flacons contenant la substance pulvérulente, on ne remarque aucun pouvoir germicide vis-à-vis du *B. coli* au huitième jour. Si l'on substitue du coton hydrophile à la poudre inerte, l'activation de l'eau reste faible et stationnaire dès le troisième jour.

Si l'on emploie le cuivre pour activer l'eau, en se servant d'une fiole Vivien témoin et d'une autre fiole dans laquelle plonge un fragment de porcelaine poreuse (type bougie L3), l'activité-type (1 OD) n'est obtenue qu'au bout du quatrième jour dans la fiole-témoin et après cinq jours, dans la deuxième fiole dans laquelle plonge la porcelaine. Ceci présente une certaine importance quant à l'épuration de l'eau.

Corps dissous. — Leitner (13 et 14) a publié le résultat de ses recherches sur les variations du pouvoir bactéricide de l'eau déjà activée en fonction de sa teneur en sels minéraux solubles.

NaCl. — Il utilise une eau activée par le cuivre et capable de détruire en dix heures d'étuve à 37° , 400.000 à 1.000.000 de *B. coli* par cc.; il dissout dans cette eau du chlorure de sodium ou autres sels à des concentrations allant d'une molécule-gramme par litre (concentration M/1 à M/4096) et se sert des témoins suivants :

— une solution équivalente en eau distillée **non activée**,

— de l'eau distillée pure,

— et d'une **eau activée pure**. Dans ce cas, les solutions de NaCl fortes (de M/1 à M/8) sont elles-mêmes légèrement antiseptiques; à toutes ces concentrations, le chlorure de sodium entrave l'action bactéricide de l'eau activée. Ce sont surtout les concentrations moyennes qui sont les plus « empêchantes ».

Plus la solution est étendue, moins l'eau activée est gênée; cependant même à des taux faibles de NaCl, cette eau n'égale jamais l'eau activée témoin.

Si l'on remplace le cuivre métallique par une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 5.000.000, l'action inhibitrice du NaCl se montre identique.

CaCl². — Les résultats sont comparables avec le chlorure de calcium qu'on substitue au chlorure de sodium. Cependant le CaCl², dans une eau activée par du So⁴Cu, n'a aucune action sur cette dernière qui garde ainsi tout son pouvoir germicide.

Co³Cu. — Une solution de carbonate de cuivre voit son action entravée sur le B. coli en présence de chlorure de calcium, tout comme l'eau activée par du cuivre métal. Les auteurs, en général, ne se servent pas de la même mesure de la valeur du pouvoir oligodynamique sur les mêmes germes; d'ici les divergences manifestes et les contradictions dans leurs résultats.

Ainsi Diénert et Etrillard notent le fait que le NaCl à 5 p. 1.000 ralentit l'eau activée par le sable argenté. Cependant, Krause, Deckwitz (15) affirment obtenir des résultats différents.

Ils ajoutent à de l'eau activée par de l'argent divers sels aux taux suivants :

NaCl ou MgO ou KI.. 10 grammes par litre

FeCl ₃	5 milligr.	par litre
So ⁴ Mn	5 milligr.	par litre
Co ³ Ca	15 milligr.	par litre

Tous ces sels en proportion supérieure au taux que l'on trouve habituellement dans l'eau de consommation, n'ont amené aucun fléchissement du pouvoir d'épuration de l'argent.

Pilod et Codvelle ajoutant du chlorure de sodium à 1 p. 1.000 à une eau activée par le cuivre (dont le pouvoir oligodynamique est considérable: 1 OD) n'ont pas pu mettre en évidence le fléchissement du pouvoir germicide du métal.

III. Facteurs favorisant le « pouvoir oligodynamique ou l'accélérant

Température. — La température favorise nettement l'activation de l'eau.

Si l'on soumet deux échantillons d'eau activée par le cuivre, contenant le même nombre de B. coli, le premier à une température de 37° à l'étuve pendant vingt-quatre heures, et le deuxième à la température de la glacière pendant le même temps, on observe que l'action, dans ce dernier cas, est mille fois moindre: Pilod et Codvelle (12).

Ces auteurs le prouvent par l'expérience suivante: 200 gr. d'eau distillée neutre, à la température ordinaire du laboratoire, à la lumière diffuse, renfermant un fragment de cuivre en lame de 1 cm² de surface totale, acquièrent en quatre jours « l'activité-type » précédemment définie (elle tue 2.000.000 de B. coli par cc. après 24 heures de contact à 37°).

Ils répètent l'expérience précédente, en faisant varier la température et ils observent que « l'activité-type » (unité OD) est atteinte :

A la glacière	en 6 jours
A 16°	en 4 jours
A 37°	en 72 heures
A 56°	en 60 heures

Ces résultats ont été également obtenus par Diénert et Etrillard avec le sable argenté (8).

Temps de contact. — L'action germicide — toutes

Après 10 minutes, il reste 50 % des germes.
choses égales d'ailleurs — est d'autant plus grande que le temps d'action de l'eau activée sur ces germes est prolongé. Dans une de leurs expériences, Pilod et Codvelle, employant une eau activée par le cuivre sur une émulsion légère de *B. coli*, ont trouvé les résultats suivants :

A la température ordinaire (18°) :

Après 30 minutes, il reste 25 % des germes.

Après 60 minutes, il reste 6 % des germes.

Après 1 heure 30, tous les germes sont tués.

Les auteurs font des prises d'essais toutes les trois heures et obtiennent dès la sixième heure une activité appréciable (de 1/20 à 1/10 de OD).

— En 24 heures : 1 OD.

— En 48 heures : 4 OD.

— En 3 jours : 5 OD.

Un fait est à remarquer : il semble qu'après un temps optimum, l'eau activée atteindrait le maximum de saturation de son pouvoir oligodynamique.

Cette limite dépassée, l'eau ne gagne plus rien en contact (fût-il très prolongé) avec le métal employé.

Mais Doerr (10) arrive — par la concentration de l'eau ainsi saturée, dans le vide — à récupérer son pouvoir bactéricide. Il emploie d'abord une eau activée par une lame d'argent se manifestant sur un ceratin test microbien ; la prolongation du contact du métal avec cette eau est incapable de dépasser la limite d'activité. Par concentration dans le vide, cette eau est diluée

trente-deux fois, sans perdre son activité vis-à-vis du test choisi.

Donc il existe un temps optimum (variable avec le métal, la température, etc...).

L'activation d'une eau est donc un phénomène lent et progressif.

Lumière. — Les rayons ultra-violetes activent beaucoup le pouvoir oligodynamique de l'argent.

La lumière du jour n'aurait aucune influence sur l'activation de l'eau, qui se fait aussi bien à l'obscurité qu'à la lumière diffuse; même affirmation de la part de G. Carneiro, Félippe et Th. Martins opérant avec de l'eau activée par de l'argent et des paramécies comme test (11).

Rôle de la surface. — Plus la surface de contact du métal vis-à-vis de l'eau est grande, plus l'activation de celle-ci est rapide.

Rudolf Deckwitz (16) a étudié — entre autres — cette question et les observations ont été confirmées par : Thiele, Wolff, Spiro, Saxl, Doerr, Laubenheimer, qui ont expérimenté aussi sur les coli, staphylo, shiga, typhique, etc... ; les observations ont montré à l'auteur que : dans les cas les plus favorables et en augmentant la surface du métal, on arrive à tuer le B. coli en 1 jour et le typhique en une demi-heure.

L'ingénieur Krause, de Munich, a construit, sur les indications de Deckwitz, un argent à structure microlamellaire parallèle (donc à surface énorme) que l'on peut déposer à l'intérieur des vases d'argile ou mélanger à du sable quartzeux dans la proportion de 10 p. 100.

Voici une de ses expériences :

50 gr. de sable sont introduits dans 500 cc. d'eau dans laquelle se trouvent 200.000 à 500.000 B. coli par cc. L'eau est ainsi stérilisée dans un temps variant de 1 à 8 heures suivant la teneur en bactéries. Deckwitz a fait

construire deux groupes de filtres :

— Les premiers à grande porosité et par conséquent pénétrables aux bactéries.

— Les seconds à porosité moindre, impénétrables aux bactéries (Berkefeld) (au moins pendant un certain temps).

Le filtre à grande porosité constitué par trois segments de sable quartzeux à 10 p. 100 d'argent a donné pendant trois mois, de l'eau pure, au débit de 40 litres par jour, eau chargée au préalable de 100.000 B. coli par cc. Si le débit est rapide, les trois quarts de microbes peuvent passer, mais au bout de 15 à 20 minutes, ils sont tués dans l'eau filtrée. Donc l'eau est activée par son passage à travers le filtre. Des essais ont été effectués sur : le Shiga, Flexner, les paratyphiques, les typhiques, les pneumocoques, les streptocoques et ont montré qu'il n'y a pas de différence, en ce qui concerne le temps de stérilisation, avec le coli.

Deckwitz, en opérant sur un typhique très virulent pour la souris, s'est assuré qu'au bout de 6 heures de contact avec le sable argentique, il devient tout à fait inoffensif. D'ailleurs, H. Vincent, dans son rapport au Ministère de la Guerre [1894 (2)] préconisait déjà l'emploi de réservoirs à parois argentées, pourvus d'agitateurs également argentés. Nous verrons l'importance de ce brassage de l'eau dans le chapitre suivant.

Rôle du brassage de l'eau à activer. — Une masse d'eau brassée continuellement sera activée plus rapidement qu'une même masse d'eau au repos. Le rôle de ce brassage est de mettre en contact direct avec le métal la plus grande surface d'eau possible.

Pilod et Codvelle signalent le fait que l'activation de l'eau dans leurs expériences a été vraisemblablement favorisée par l'air en contact avec le métal employé.

500 cc. d'eau activée par 50 gr. de sable quartzeux.

tuent 100.000 B. coli par cc.; en 10 minutes seulement lorsqu'on agite la masse d'eau; autrement, il faut une à huit heures pour tuer 200.000 à 500.000 B. coli.

IV. Conservation du « pouvoir oligodynamique » de l'eau après soustraction du métal

Ce fait a déjà été signalé par Naegeli (voir historique). Pilod et Codvelle le prouvent par l'expérience suivante : Un flacon de 200 cc. d'eau est activé par une lame de cuivre de 1 cm² de surface; cette eau acquiert en quatre jours un pouvoir germicide de 1 OD vis-à-vis du B. coli; le métal est alors retiré du flacon et l'on pratique des essais de temps en temps.

Le pouvoir bactéricide se maintient au même taux jusqu'à l'épuisement du flacon (pendant un an et demi).

L'eau ainsi activée transvasée dans un flacon « neuf » conserve également son activité. Bien plus, la température n'a pas d'importance sur la conservation de l'eau, pourvu qu'on la ramène à la température ambiante, au moment de l'essai de son pouvoir bactéricide. Ainsi, l'eau activée maintenue à 2° ou 4°, température de la glacière, ou l'ébullition prolongée ne modifient en rien ses propriétés acquises. Il est bien entendu qu'il faut se placer rigoureusement dans les mêmes conditions d'expérience que les auteurs précités : eau pure, récipient offrant une surface d'adsorption réduite.

Action de l'oxygène, de l'air et du Co². — Pour que l'eau soit activée par le Cu ou l'Ag, il faut qu'elle contienne en dissolution de l'air : de l'oxygène et du Co² (anhydride carbonique).

Pilod et Codvelle vérifient l'action de l'oxygène : ils chassent par ébullition et sous un courant d'azote l'air dissous dans un flacon d'eau bidistillée neutre (le flacon est muni de deux tubulures). Ils plongent un fragment de cuivre après refroidissement dans le flacon et le

ferment à la lampe, toujours sous une atmosphère d'azote. Au bout d'un mois, l'eau ne manifeste aucune action bactéricide vis-à-vis du *B. coli*.

Un témoin, non privé d'air, acquiert « l'activité-type » définie plus haut, en quatre heures.

Inversement l'eau, sous une aération forcée, accélère le temps d'activation par le cuivre. Ils ont réalisé l'expérience avec un flacon de 200 cc. d'eau et un fragment de cuivre de 1 cm² de surface totale sous un faible courant d'air (un débit de 50 litres d'air par 24 heures). Il a suffi de 24 heures pour que l'eau acquière une « activité-type » acquise en quatre jours par l'eau d'un flacon témoin. D'autres auteurs, Sordelli et Wernicke (17), Dortzenbasch et de la Barrerra (18) ont montré que l'oxygène a un pouvoir activant remarquable, mais moindre que celui de CO².

Le mélange le plus actif obtenu est l'air contenant de l'anhydride carbonique.

Herzberg pense que l'oxygène agirait non seulement en facilitant la solubilisation du métal, mais encore comme étant catalysé par les ions métalliques.

Supple (19) expérimente sur la gélose au collargol et constate que lorsque l'oxygène augmente, le pouvoir antiseptique est proportionnel — grosso modo — à la concentration du collargol. Les résultats sont analogues avec du CO².

Remarque. — La nécessité d'oxygène ou de CO² ne joue plus lorsqu'on emploie un sel métallique très dilué, par exemple avec une solution de No³Ag au 1/10.000, solution trop concentrée; l'action a été antiseptique — dans ces conditions — avec ou sans oxygène, avec ou sans CO².

V. Propriétés biologiques de l'eau activée

L'action bactéricide des eaux activées s'exerce sur un grand nombre de bactéries, avec une intensité qui varie

selon le métal employé et aussi, pour ce même métal, avec le microbe en cause.

Dans les expériences de Pilod et Codvelle, l'eau de cuivre possédant l'activité-type qu'ils ont définie manifeste une action du même ordre de grandeur vis-à-vis du :

- B. d'Eberth;
- du paratyphique A;
- du paratyphique B;
- du bacille dysentérique type Shiga.

Ce dernier semble même être un peu plus sensible que les précédents et d'ailleurs sa survie en eau distillée est faible.

Le bacille dysentérique type Flexner est légèrement plus résistant que le bacille type Shiga.

Un échantillon de vibrions cholériques vrais a présenté la même sensibilité vis-à-vis de l'eau activée par le cuivre. Par contre, on a mis en évidence la résistance considérable du bacille pyocyannique, dont les émulsions contenant 50.000 germes par cc. résistent à une eau détruisant dans les mêmes conditions 200.000 *B. coli* par cc. Parmi les cocci pyogènes, les streptocoques, hémolytiques ou non, sont sensibles à l'action antiseptique de l'eau activée par le cuivre. On n'a pas pu évaluer exactement cette action à cause de l'impossibilité de faire une numération valable sur une suspension hétérogène de streptocoques plus ou moins agglutinés. Une eau de 1 OD tue sûrement plus de 100.000 streptocoques par cc.

Staphylocoques dorés. — L'activité dépasse 500.000 par cc. Il en est de même pour l'entérocoque.

B. de Koch. — N'a été éprouvé — à leur connaissance tout au moins — que par Krause (24). 10 cobayes reçoivent chacun 2 cc. d'une émulsion de B. de Koch à 100.000 par cc. Tous les animaux sont gravement at-

teints ou sont morts après deux mois et demi. Une émulsion de même teneur en bacilles est mise en contact avec du sable argenté à 10 p. 100 pendant trois heures (50 gr. de sable pour un demi-litre d'émulsion). 10 cobayes inoculés avec 2 cc. sont encore bien portants après trois mois. Sacrifiés, ils ne présentent à l'autopsie aucune lésion (Krause). Il semble d'ailleurs que divers échantillons d'un même microbe offrent à l'action de l'eau activée une sensibilité à peu près égale (sauf pour les streptocoques, peut-être en raison de l'état physique très variable des émulsions).

Toutes les souches de *B. coli* qu'ils ont utilisées se sont montrées interchangeables; or, certaines étaient des souches fraîchement isolées, d'autres étaient, depuis longtemps, entretenues au laboratoire.

Les chiffres qu'ils ont fournis sont du même ordre de grandeur que ceux qu'on peut relever dans la littérature. Certains auteurs ont expérimenté l'action de l'eau activée sur l'eau brute, au lieu de se servir de germes en culture pure. Laubenheimer a montré que, dans des fioles argentées, l'eau de Neckar contenant initialement 10.000 germes par cc., en renferme « notablement moins » après vingt-quatre heures et est stérile le quatorzième jour.

Y a-t-il un rapport entre la sensibilité d'une bactérie, à une eau activée, et certains caractères spécifiques: forme, colorabilité par le Gram, pouvoir pathogène? Murtos (28), en se basant sur la forme des microbes, les classe comme suit :

Les germes les plus résistants sont :

— Les **mycobactéries** et

— Les **corynébactéries**.

Viennent ensuite les **spirillacées**.

Puis les **cocci** et enfin les **bactériacées**, de beaucoup les plus sensibles.

Bail croit remarquer que les germes gardant le Gram sont plus sensibles que les autres, cela paraît aux auteurs, comme à Berchold, sans fondement.

Le même auteur affirme que les bactéries pathogènes seraient plus sensibles que les saprophytes; cette proposition, bien que très vraisemblable — a priori — est contredite par quelques expériences de Doerr. Il ressort de ces quelques considérations qu'il ne faut point généraliser, jusqu'à plus ample informé.

VI. Explication du mécanisme intime du phénomène de l'Oligodynamie

Nous avons résumé en quelques mots le principe de la théorie de M. Lakhowsky appliqué à la stérilisation de l'eau de fontaine (voir page 7) et reproduit la technique de ses expériences faites à l'Institut Pasteur de Paris.

Sans analyser le fondement de cette théorie, du domaine de l'Astrophysique, nous signalons seulement les résultats concluants : en effet, l'eau est totalement stérilisée au bout de 25 heures de contact avec les spires métalliques. Comme l'eau stérilisée présentait l'inconvénient de ne pas être filtrée, M. Lakhowsky a préconisé l'emploi d'un filtre en matière poreuse, préparé par la cuisson à 1.200° C. On incorpore dans la pâte du chlorure d'argent, qui, à cette haute température, se décompose en ses deux éléments; l'argent est alors dispersé dans la masse poreuse du filtre.

Lakhowsky et Métalnikov concluent, après 225 expériences faites à l'Institut Pasteur, que l'eau ainsi filtrée est pure et stérilisée et qu'elle reste encore bactéricide pendant quelques jours.

Sont-ce les infimes parties d'argent divisé dans la masse d'eau ?

Ces expérimentateurs n'y trouvent aucune trace de métal; ils pensent alors que ceci est dû à l'ionisation produite par l'argent en contact avec les minéraux se

trouvant dans l'eau et formant pendant la filtration des couples électriques. Ceci est vraisemblable aux dires des auteurs, car l'eau perd son pouvoir bactéricide au bout de cinq jours.

Un autre argument en faveur de cette hypothèse, c'est que quelques minutes de chauffage de l'eau stérilisée à 100° au bain-marie suffisent pour lui faire perdre totalement le pouvoir bactéricide. Un autre argument encore, c'est l'épreuve avec le rouge de phénol dilué au 1/10, dont voici le résultat :

Eau de robinet :						Eau de robinet filtrée	
6,8	7	7,2	7,4	7,6	7,8	8	8,2
(Degrés d'ionisation de l'eau filtrée et non filtrée)							

Ceci prouve que le mécanisme de la bactéricidité de l'eau est un phénomène purement physique. Les premiers observateurs et chercheurs pensaient — au contraire — que le phénomène est dû à la dissociation extrême du métal employé (Raulin, Naegeli). Malgré l'effet bactéricide incontestable, il leur était impossible — à cette époque-là — avec les moyens chimiques dont ils disposaient, de déceler des traces de métal dans l'eau.

Tous les travaux modernes sur la question prouvent un parallélisme absolu entre l'apparition du phénomène de l'oligodynamie dans l'eau et la présence d'ions métalliques.

Il existe aujourd'hui des réactions chimiques spécifiques pour déceler le métal à doses infinitésimales (réaction de Pagenstecher, technique de Roehman-Spitzer, réaction de Castle-Mayer, etc.). Cette dernière, entre les mains de Pilod et Codvelle, leur donne des résultats positifs qui confirment les assertions des autres expérimentateurs. Il est vrai que ces résultats satisfaisants ont été obtenus avec le Cu, beaucoup plus difficilement avec l'Ag, probablement à cause de l'adsorp-

tion des particules de ce métal sur les parois de verre du récipient.

Néanmoins, après concentration et évaporation, on a obtenu un précipité brun avec du sulfure d'ammonium (Acel). On a pu évaluer la quantité de métal dissocié dans l'eau :

2,4 à 2,8. 10^{-5} grammes d'argent par litre (Freundlich et Soellner, avec la technique de Haber).

3. 10^{-8} atomes-grammes par litre dans une eau activée par l'argent est capable de tuer 300.000 B. coli par cc. après un contact de 15 h. [Leitner, technique électro-chimique de Nernst (13)], soit 3. 10^{-6} grammes par litre.

D'ailleurs, il démontre qu'une solution de chlorure d'argent ayant le même pouvoir bactéricide correspond à 2,75. 10^{-8} atomes-grammes par litre.

Par conséquent, l'analogie est concluante (aux erreurs d'expérience près).

D'après Krause, une eau maintenue plusieurs semaines en contact avec l'argent contient un taux de ce dernier de 15 microgrammes par litre en moyenne ($1,5 \cdot 10^{-5}$). Une telle eau est encore active après une dilution au 1/100, soit $1,5 \cdot 10^{-7}$, dose utile.

D'après les travaux de Krause et Freundlich, l'argent se trouverait dans l'eau sous deux formes :

Une forme soluble dans l'ammoniaque et l'autre insoluble. Cependant, on ne note aucune différence d'action biologique de ces deux formes.

L'appréciation de Pilod et Codvelle nous paraît beaucoup plus judicieuse à cause de leur « unité-type » ou OD comme point de repère.

Une activité bactéricide de 1 OD conférée par le cuivre aussi bien que par le sulfate de cuivre correspond à une dilution de So_4Cu au 1/5.000.000 (0,0002 gr. par litre). Ce chiffre, beaucoup trop fort pour l'action bac-

téricide utile pratiquement pour l'épuration de l'eau, est bien au-dessous de la limite de la quantité de métal dissocié nécessaire pour donner à l'eau un goût perceptible (trois milligrammes par litre).

Un autre argument de la dissociation du métal dans l'eau est fourni par la preuve suivante : une eau activée par du cuivre pendant un mois, mais à l'abri de l'air, ne donne plus, à Pilod et Codvelle, la réaction de Castle-Mayer.

L'électrolyse, qui produit un dépôt d'argent sur la cathode, fait perdre — en même temps — toute propriété oligodynamique à l'eau (Wernicke et Modern).

Un autre fait, qui confirme les résultats obtenus par les auteurs précités, se trouve dans une note présentée par M. A. Kling à l'Académie des Sciences le 18 avril 1932, à savoir : que l'eau distillée activée par l'argent métallique, dissous à une concentration de l'ordre $1 \cdot 10^{-5}$, se comporte au point de vue bactéricide de la même façon que l'eau distillée dans laquelle on a introduit du No^3Ag au même taux de $1 \cdot 10^{-5}$.

D'autre part, rapportons-nous à ce qui a été dit plus haut (voir page), sur l'inactivation de l'eau produite par le sable ordinaire, un filtre à bougies fait de la même matière; la présence de ces éléments « empêchants » suffit pour ne plus donner la réaction de Castle-Mayer; bien plus, ces mêmes éléments à travers lesquels filtre l'eau, acquièrent des pouvoirs antiseptiques et se comportent comme s'ils avaient adsorbé les particules infimes du métal activant. Même remarque pour la filtration grossière d'une solution de So^4Cu très diluée (au millionième) qui ne traverse pas le filtre.

Après l'exposé que nous venons de faire, la théorie des ions métalliques paraît assez vraisemblable. Bien plus, le métal activant ne serait pas pur, mais sous forme de sels, oxydes et carbonates, car nous avons vu que la présence de l'air (oxygène et Co^2) était nécessaire pour que le phénomène de l'Oligodynamie puisse se produire.

CHAPITRE II

PORTEE PRATIQUE DE L'OLIGODYNAMIE SUR LA STERILISATION DES EAUX DE BOISSON APPLICATION DE CETTE NOUVELLE METHODE

L'application de cette méthode ne peut être réalisée qu'après une connaissance exacte au moins des effets de ce phénomène, si son mécanisme intime est en partie du domaine hypothétique.

Il est bien acquis — d'après les travaux précités — que l'argent et le cuivre sont, dans l'état actuel, les métaux donnant les meilleurs résultats par rapport aux autres métaux étudiés. Cependant, nous avons vu combien est fragile l'apparition et la conservation du pouvoir bactéricide conférée même par les meilleurs métaux (facteurs favorables et facteurs défavorables: voir les chapitres respectifs).

A notre connaissance, le premier qui s'occupa en France de l'épuration de l'eau fut H. Vincent qui préconisa en 1894 l'emploi de citernes à parois argentées, munies d'agitateurs à surfaces argentées également. Les résultats de cette méthode d'épuration nous sont inconnus, car elle ne se réalisa pas (voir Historique).

Vincent se servait déjà, à cette époque, de deux facteurs favorisants très importants: une surface étendue et le brassage qui ont pour effet de mettre en contact le plus grand volume d'eau avec la surface du réservoir.

Si ces deux facteurs sont réalisables, le facteur qui

s'oppose le plus à la réalisation du procédé, c'est le temps de contact. En effet, l'activation se fait lentement et progressivement, et il faut une durée nécessaire et suffisante. Peu importe la forme du métal, pourvu que sa surface soit grande; ainsi le pouvoir bactéricide maximum est le même pour une lame mince de métal de surface égale à n'importe quel solide géométrique.

Une grosse masse d'eau acquiert une activation, faible au début, mais qui augmente de plus en plus. Cette lenteur s'expliquerait par la solubilisation du métal dans l'eau donnant des ions qui diffuseraient des couches les plus concentrées aux couches les moins concentrées, jusqu'à atteindre une sorte de saturation de l'eau; c'est le temps maximum et aussi optimum, au delà duquel on ne peut plus augmenter l'activité germicide (à moins d'employer des artifices, condensation, évaporation dans le vide, etc.). Nous avons vu que la température accélère l'activation de l'eau: elle donne des résultats assez encourageants quant aux expériences de laboratoire, mais elle ne pourrait être employée en pratique où son prix de revient a une grosse importance.

Elle diminue le temps nécessaire pour la solubilisation du métal; schématiquement, la première étape de l'Oligodynamie. Mais même si l'on emploie du métal déjà dissocié sous forme de sel ionisable, par exemple du chlorure d'argent, il faut encore un temps optimum pour saturer l'eau (deuxième étape, schématiquement aussi, celle de la diffusion des ions). Des expériences à cet effet nous ont montré qu'un prélèvement d'eau en voie d'activation marquait une portion de OD et qu'après le temps maximum, le pouvoir abiotique maximum était lui aussi atteint.

Quant à l'augmentation de la surface, elle est réalisable en partie, car il faudrait une surface étendue à l'ex-

trême, en rapport avec la masse d'eau, pour que l'activation se produise instantanément, ce qui serait l'idéal en pratique.

Krause, sur les indications de Deckwitz, utilise (1928) l'argent soufflé, à structure micro-lamellaire parallèle, donc à surface considérable, que l'on peut déposer à l'intérieur de l'eau à épurer ou mélanger à du sable quartzeux, filtre Berkefeld, etc..., dans la proportion de 10 p. 100 (« Procédé Katadyn »). Rappelons son expérience (50 gr. de sable activant 500 cc. d'eau contenant de 200.000 à 500.000 B. coli par cc. stérilisent cette eau dans un temps variant de 1 à 8 heures).

Le temps est plus court après brassage : en 10 minutes, on tue 100.000 B. coli par cc. Donc, ici encore, il faut un certain temps pour l'épuration.

Ces auteurs ont déjà préconisé l'emploi d'un vase contenant à l'intérieur de très nombreux cylindres de la même matière que le récipient à surface argentée à l'intérieur et à l'extérieur (éléments Katadyn) et, aux ~~des~~ auteurs, serait très pratique pour le voyage, à campagne, etc...

Deckwitz a aussi employé un filtre à grande et un à petite porosité constitués de sable quartzeux auquel on incorpore 10 p. 100 d'argent, et a obtenu de l'eau pure. Il ressortait de son expérience (voir page), que l'eau est activée par son passage à travers le filtre.

Si l'eau était rigoureusement stérilisée comme le soutient l'auteur, le débit était assez faible pour les besoins de la consommation (40 litres par jour). Saxl préconisait en 1917 l'emploi d'un flacon précédemment activé par un fil d'argent après 14 jours de contact; la stérilisation ultérieure dans ce flacon est obtenue en 8 heures. Ici, même inconvénient, la lenteur. Les fioles argentées de Laubenheimer n'agissent qu'en vingt-quatre heures pour les germes d'une eau de conduite. Il résulte de

ces quelques considérations que le besoin immédiat en eau stérilisée n'est pas encore réalisé à l'état actuel, car la stérilisation devrait être pour ainsi dire simultanée avec le débit ou avec le contact du métal activant.

Les recherches en cours ou éventuelles permettront peut-être un jour de diminuer à l'extrême le temps de contact, soit par une surface considérable elle aussi à l'extrême, soit par une suractivation à l'aide d'une augmentation directe d'ions au moyen d'un procédé physique ou chimique. Certains auteurs auraient déjà envisagé la réalisation de cette dernière modalité par l'électrolyse à électrodes de même métal.

Il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de l'emménagement, de la conservation de l'eau dans les réservoirs, eaux de pluie, eau de rivière, dans les régions où l'on en manque pour la consommation, dans les villes à faible débit, etc... Le temps de contact ne se discute plus ici et le problème est ainsi amplement résolu sous la réserve — bien entendu — des facteurs défavorables dont nous parlerons plus loin et qui ont déjà été exposés plus haut. Les sels qui se trouvent habituellement dans l'eau de consommation ne constituent aucun obstacle à l'épuration par ce procédé, même pour l'eau de certaines régions qui contient du NaCl ou SO_4Mg à un taux supérieur à celui trouvé en général par l'analyse quantitative. Il est évident qu'une eau qui contiendrait des sels d'aluminium, de fer, de plomb, de zinc ne pourrait être activée.

Même remarque pour les sels d'autres métaux insolubles et, partant, non ionisables (preuve évidente de la nécessité de solubilisation du métal et de son ionisation secondaire).

D'autres éléments empêchants comme les corps inertes, au point de vue chimique: poudre de charbon, kaolin, laine, coton, papier, etc., etc., le sable ordinaire, en

un mot les corps adsorbants, sont à éviter pendant l'activation.

De même une contamination accidentelle pendant l'emmagasinement de l'eau. Cet ensemble de désavantages peut être facilement évité par une décantation préalable, un filtrage pour dégrossir. Quant à l'activation, on aurait obtenu des bons résultats en Allemagne avec le procédé « Katadyn » à travers lequel filtre l'eau qui passe ensuite dans un réservoir de conservation où il continue son épuration.

Pilod et Codvelle ont songé à employer le cuivre pour l'épuration mais les travaux en cours ne permettent pas encore de fixer les détails de réalisation. Quant aux traces du métal, on peut s'en débarrasser par un corps adsorbant qui les enlève à l'eau déjà activée.

Les algues, les organismes inférieurs qui peuvent se développer dans l'eau et lui donner un mauvais goût ou des odeurs désagréables sont aussi détruits par le cuivre. (Rappelons-nous que Naegeli et Raulin ont fait justement leurs premières constatations sur des algues, mucédinées.)

Les Américains emploient déjà, pour prévenir cet écueil, du So^4Cu (1 gr. par mètre cube) et les résultats obtenus sont excellents ; ils débarrassent ainsi l'eau de ces éléments nuisibles avant de l'emmagasiner.

Quant au goût, nous avons vu antérieurement qu'il faut au moins 3 milligrammes de So^4Cu pour que le goût du métal dans l'eau soit perceptible ; ce taux est bien au-dessus de celui nécessaire à l'épuration.

Avant de finir notre ouvrage, nous apprenons qu'une thèse ayant comme titre « L'Oligodynamie » a été soutenue à Lyon par le Docteur Marcel Poirier, le 18 décembre 1934.

L'auteur y étudie le phénomène en général et son action étendue sur certains solides, sur les pseudo-col-

loïdes, sur la cellule, le plasma sanguin, etc.

L'ouvrage nous apporte des résultats intéressants, obtenus par des expériences personnelles, certaines, de vérifications, d'autres inédites, mais s'inspirant de la technique et de la mesure de la valeur du pouvoir germicide par l'unité-type de Pilod et Codvelle.

Nous nous permettons de reproduire une des expériences de l'auteur prouvant que l'action est due à l'ionisation du métal; l'expérience est basée sur l'action des sels de fer trivalents au contact du cuivre (étudiée par Bekier et Tzzeciak, cités par Isabey).



4 flacons reçoivent chacun 100 cc. d'eau distillée neutre. Temps de contact: 3 h. Résultats sur gélose inclinée, 24 heures à l'étuve:

1 ^{er} flacon + Cu	54
2 ^e flacon + Cu + sel de Fe+++	22
3 ^e flacon + sel Fe+++	245
4 ^e Eau	257

avec un temps de contact de cinq minutes, alors que l'eau de cuivre se montrait presque inactive, le flacon n° 2 montrait déjà une nette activité bactéricide.

En ce qui concerne le mécanisme intime de l'Oligodynamie, l'auteur pense dans ses conclusions qu'il consisterait « non pas en un simple pouvoir germicide ou nécrotique. L'état actuel de nos connaissances ne permet pas d'expliquer sa nature d'une façon vraiment précise. Le phénomène d'adsorption serait suivi immédiatement d'un phénomène d'absorption dans les couches superficielles du germe. » Pour plus de détails, nous renvoyons à l'auteur.

CONCLUSIONS

I. — On entend par « pouvoir oligodynamique » d'un métal insoluble l'ensemble des propriétés biologiques et particulièrement bactéricides qui sont conférées au milieu dans lequel il est plongé, après un certain temps de simple contact avec celui-ci.

II. — Il est acquis actuellement que l'argent et le cuivre sont les meilleurs métaux à action oligodynamique pour la stérilisation de l'eau d'alimentation.

III. — Le mécanisme intime de cette action semble être l'ionisation du métal activant.

IV. — En général, les microbes pathogènes sont plus sensibles à l'action oligodynamique des métaux que les saprophytes.

V. — Il faut un temps optimum de contact avec le métal pour que l'eau acquière le maximum de son action germicide.

VI. — Certains corps dissous, tous les corps adsorbants, s'opposent nettement à la stérilisation de l'eau par ce procédé.

VII. — L'oxygène et le Co^2 favorisent l'apparition du pouvoir oligodynamique; au contraire, l'hydrogène et l'azote y font obstacle.

VIII. — Le temps d'activation de l'eau s'accélère en fonction de la température, du temps de contact, de la surface du métal et de l'agitation du milieu.

IX. — La stérilisation très rapide de l'eau est difficilement obtenue par les métaux activants (argent ou

cuivre) en raison de la nécessité d'un temps de contact minimum qui n'est pas toujours atteint dans la pratique.

X. — Au contraire, il est possible de traiter par ce moyen des eaux emmagasinées dans des réservoirs pour une consommation ultérieure, la rapidité d'action n'étant pas ici indispensable.

XI. — Pour éviter l'intervention des facteurs défavorables énumérés plus haut et de nature à diminuer ou à supprimer l'action bactéricide du métal, il est nécessaire de dégrossir préalablement l'eau et de la conserver dans des réservoirs dont les parois ne soient pas adsorbantes.

XII. — L'eau ainsi traitée n'est pas modifiée dans ses propriétés organoleptiques.

XIII. — Sous les réserves indiquées, l'action oligodynamique des métaux insolubles peut être utilisée avec fruit pour la conservation à long terme des eaux emmagasinées dans des réservoirs.

Elle semble moins fidèle pour assurer l'épuration rapide d'une eau d'alimentation.

Etat actuel de la stérilisation des eaux de boissons par les ions métalliques.

Thèse par
SÉGAL Benjamin
Professeur **TANON**

Vu et permis d'imprimer le
Recteur de l'académie de Paris
Vu le Doyen **CHARLETY,**
G ROUSSY,

BIBLIOGRAPHIE

- (1) RAULIN. — Etudes chimiques sur la végétation. Recherches sur le développement d'une mucédinée dans un milieu artificiel (*Annales des Sciences naturelles*, 1870).
- (2) H. VINCENT. — Sur les microbes existant à la surface des pièces de monnaie (*Revue d'Hygiène*, 1895, p. 693).
- (3) H. VINCENT. — Rapport au Ministère de la Guerre (1894).
- (4) PILOD ET CODVELLE. — *Annales d'Hygiène publique, industrielle et sociale*, nov. 1932, p. 655.
- (5) G. LAKHOWSKY. — Extrait des C. R. des Séances de l'Académie des Sciences, t. CLXXXVIII, p. 1069, séance du 15 avril 1929.
- (6) BEHRING. — Desinfectionslehre (in *Zeits. f. Hyg.*, Bd. 9, 1913).
- (7) SAXL. — *Klin. Woch.*, 1917, n° 31, p. 695; n° 45, p. 1426 et 1427.
- (8) DIÉNERT et ETRILLARD. — Compte rendu des séances de l'Académie des Sciences, n° 3, 19 janvier 1931, p. 185.
- (9) VIGNATI et SCHNABEL. — Contribution à l'action désinfectante des sels métalliques (*Zentralbl. f. Bakt.*, 1928, orig. Bd. 109 H, 7, 8, p. 465-475 et 475-481).
- (10) DOERR. — Zur Oligodynamie des Silbers (*Bioch. Zeits.*, Bd. 106, p. 110, 1920; Bd. 107, p. 207, 1920, et Bd. 113, p. 69, 1921).
- (11) FÉLIPPE et MARTINS. — Inactivation et activation oligodynamique de l'argent (*C. R. Soc. Biol.*, t. XCVII, p. 1634, 1927).
- (12) PILOD et CODVELLE. — Action du cuivre métallique sur les germes des eaux d'alimentation (*C. R. Acad. Sc.*, t. CXCIv, p. 197, 1^{er} février 1932).
- (13) LEITNER. — Zur Phänomenologie der oligodynamischen Wirkung: die Salzhemmung, *Zentralblatt f. Bakt.*, I. O., 112, p. 368, 1929).
- (14) LEITNER. — Oligodynamie. Eine metallischen Wirkung

- (*Klin. Wochens.*, Jahrg. 8, n° 42, p. 1952, 15 octobre 1929).
- (15) DECKWITZ. — Neue Wege zur Sterilisierung (*Klin. Wochens.*, Jahrg. 8, n° 8, p. 342, 19 février 1929).
- (16) RUDOLF DECKWITZ. — *Klinische Wochenschrift*, 8^e année, n° 8, 19 février 1929, p. 342 à 348.
- (17) SORDELLI et WERNICKE. — Recherches sur l'Oligodynamie. Activation de l'eau par le cuivre (*C. R. Biol.*, 1921, t. XXXV, p. 317).
- (18) WERNICKE, DORTZENBASCH et DE LA BARRERA. — Action oligodynamique de l'argent (*C. R. Biol.*, t. XCVI, p. 896, 1927).
- (19) SUPPLE. — *Munch. med. Woch.*, Bd. 41, 1920.
- (20) SPIRO. — Die Oligodynamie des Kupfers (*Munch. med. Woch.*, 1915, p. 601).
- (21) FREUNDLICH et SOELLNER. — *Bioch. Zeit.*, Bd. 203, p. 3, 1928.
- (22) ACEL. — *Biochem. Zeit.*, t. CXII, p. 23, 1920.
- (23) WERNICKE et MODERN. — Activité oligodynamique de l'eau produite par l'argent (*C. R. Biol.*, t. XCIX, p. 519, 1928).
- (24) KRAUSE — Neue Wege zur Wassersterilisierung (Kata-dyn), chez Bergmann, Munich, 1928.
- (25) NAEGELI. — Neue Denkschriften d. allg. Naturforsch. Ges., Bd. 33, p. 1, 1893).
- (26) VIOLE et GIBERTON. — Neutralisation du pouvoir oligodynamique du cuivre par les solutions d'électrolytes. Applications aux eaux minérales (*C. R. Acad. Sc.*, t. CLXXXVIII, p. 409, 28 janvier).
- (27) LAUBENHEIMER. — Ueber die Einwirkung von Mettalen u. Mettalsalzen auf Bakterien u. Bakteriengifte (*Zeit. f. Hyg.*, Bd. 92, p. 78-114, 1921).
- (28) MURTOS. — Ueber die Oligodynamie (*Acta Soc. Médic., Duodecim* 1930. Analyse in *Zent. Bl. f. die ges. Hyg.*, Bd. 25, H. 3, 25 juillet 1931).

